

ФАКТОРЫ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗОТОПНЫХ АНОМАЛИЙ УГЛЕРОДА В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

Академик РАН
А. А. Маракушев*

Д. б. н.
С. А. Маракушев**
marak@cat.icp.ac.ru

Аномальным (отклоняющимся от нормы) углерод может быть тяжелым или легким. Сочетание этих аномалий изотопного состава углерода в архейско-протерозойском Карельском комплексе, в состав которого входит шунгитоносная толща, было названо Я. Э. Юдовичем [9] карельским изотопным феноменом, определяемым аномально легким изотопным составом углерода в шунгитовой толще и аномально тяжелым в «подшунгитовых» доломитах. Цитируемая статья замечательна тем, что в ней убедительно показана неприложимость к объяснению подшунгитового аномального утяжеления углерода традиционной модели, связывающей этот процесс с деятельностью бактерий-метаногенов: «доломитовая толща содержит необязательно тяжелый углерод, а комплементарных масс органического углерода здесь нет и в помине!» [9, с. 11]. По нашему мнению, это противоречие устраняется с привлечением к объяснению утяжеления углерода в подшунгитовых доломитах метаногенерацией, не связанной с развитием бактерий-метаногенов, отсутствующих в них в виде фоссилезированного органического вещества. Утяжеление углерода может быть объяснено поступлением водорода в бассейны седиментации и вовлечением в реакции образования метана: $4\text{H}_2 + \text{CO}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$, связывающего в своем составе в основном легкий изотоп углерода, так что углерод, входящий в состав карбоната, аномально утяжеляется. Эффективность этого процесса показана в работе [12]. Образующийся метан мигрировал или вплетался в отложение вышележащих черносланцевых пород, дополнительно способствуя облегчению в них изотопного состава углерода.

С другой стороны, для шунгитовой толщи характерно обилие органического аномально легкого углерода. Это, по мнению Я. Э. Юдовича, позволяет привлечь для его образования деятельность бактерий-метанотрофов, производящих

«бактериальное органическое вещество с аномально легким углеродом» [9, с. 11]. При этом им подчеркивалась возможность образования органического (т. е. восстановленного) углерода не только биогенным, но и абиогенным путем, как, например, в углистых хондритах. По нашему мнению, не только в шунгитовой толще Карелии, но и вообще в черносланцевых толщах Земли аномально легкий углерод имеет в основном абиогенное происхождение. Чтобы убедиться в этом, необходимо привлечь данные по геохимии черных сланцев, суммированные в книге [8]. Черные сланцы являются углеродистыми осадочными образованиями ванадиевого геохимического профиля. Аномально высокие содержания в них ванадия (до 2 %) и многих других рудных металлов не позволяют рассматривать их генезис в приповерхностном чисто осадочном аспекте, свидетельствуя о привносе вещества из глубины, причем углеводородными флюидами, создающими аномально облегченный углерод. Это сближает образование черных сланцев с генезисом нефти ванадиевого типа, геохимически аналогичной черным сланцам по многим параметрам, в том числе по легкому изотопному составу углерода и аномально высоким концентрациям ванадия и других рудных металлов. Нефти ванадиевого типа геохимически аналогичны регионально распространенным в осадочных депрессиях углеродистым отложениям (черным сланцам), среднее содержание ванадия в которых (205 г/т) почти вдвое выше, чем в бедных углеродом осадочных породах (110 г/т). Оно аномально поднимается в них до нескольких килограмм на тонну, придавая черным сланцам металлогенное значение. «Концентрационная функция живого вещества в отношении ванадия не могла создать его аномалии в черных сланцах» [8, с. 76]. Этот вывод можно распространить и на генезис нефтей, залежи которых в платформенных депрессиях могут совмещаться с черными сланца-

ми, определяя их название «нефтяные сланцы» (oil shales). Однако, в отличие от нефтяных залежей, расположенных большей частью на больших глубинах (5—6 км) под значительным давлением, нефтяные сланцы залегают неглубоко и отражают подъем нефти до близких к поверхности слоев осадочных депрессий. Невысокое давление допускало селективную миграцию из нефти водорода с образованием тяжелых углеродистых веществ (в том числе и шунгита). С этой точки зрения, прохождение ранней стадии образования нефтяных сланцев было необходимым условием развития черносланцевых формаций.

Только на основе изложенных представлений можно объяснить удивительное геохимическое соответствие черных сланцев и нефти ванадиевого типа, наиболее богатой многими рудными металлами. Их соответствие прослеживается даже в историческом аспекте: в геологической истории самое эффективное накопление ванадия происходило в черных сланцах мела, в которых среднее его содержание равно 590 г/т [8]. Это коррелируется по времени с максимумом нефтеобразования на Земле: в России 71 % запасов составляет нефть мелового возраста [6].

Дискретность нефтеобразования в геологической истории характеризуется максимумами его интенсивности [2]. Наиболее высокий максимум приходится на позднемезозойское время. Характерно, что этот максимум нефтеобразования коррелируется со спецификой развития расплавленного земного ядра и соответствует максимальному снижению частоты инверсии порождаемого им геомагнитного поля (см. рисунок). Согласно Милановскому Е. Е., частота магнитной инверсии коррелируется с фазами глобального тектонического развития земной коры. Фазы ее сжатия отвечают учащению инверсии магнитного поля, тогда как в фазах ее растяжения инверсия магнитного поля становится редкой и может длительно отсутствовать, как, например, в меловой период. В фазы замедления инверсии «происходил рост мантийных плюма-

*Институт экспериментальной минералогии РАН

**Институт проблем химической физики РАН



жей, служивших главными каналами подъема глубинного тепла» [5, с. 46]. Согласно Маракушеву А. А. [3], это связано с усилением дегазации жидкого земного ядра, проявляющейся образованием сквозьмантйных плюмов. Вовлеченность ядра в процессы, происходящие в земной коре, изменяют представления о тектоносфере: «тектоносферой следует считать всю область Земли от коры до ядра, находящегося на глубине 2900 км» [7].

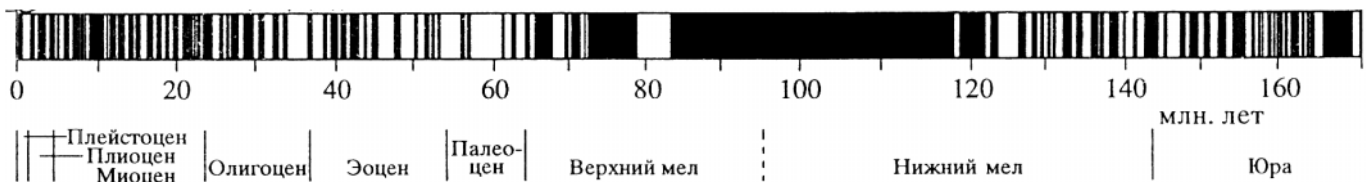
В геологической истории фаза предельного замедления инверсии магнитного поля отвечает возрастному интервалу 125—69 млн лет, который коррелируется с главным максимумом интенсивности нефтеобразования, превышающим позднекайнозойский максимум. Мезозойский период поэтому и является наиболее продуктивным в рассматриваемом отношении.

в своем размещении в осадочных бассейнах дислокациями и залегают большей частью в их основании или во взброшенном кристаллическом фундаменте [1], что не позволяет предполагать под ними «продуцирующих» осадочных горизонтов.

В работе [4] термодинамически аргументируется генерация углеводородов в мантийных очагах, которые синтезируются благодаря развитию геодинамического режима сжатия мантийного субстрата, препятствующего селективной миграции водорода из флюидов, исходящих из земного ядра, например, $5\text{H}_2 + 2\text{CO} = \text{C}_2\text{H}_6$ (этан) + $2\text{H}_2\text{O}$ или $41\text{H}_2 + 20\text{CO} = \text{C}_{20}\text{H}_{42}$ (эйкозан) + $20\text{H}_2\text{O}$. Повышение флюидного давления при этом стимулировало развитие замещения магмами мантийного субстрата, сопровождаемого их ощелачиванием [3]. В минералах щелочных

что стимулирует образование карбонатов, содержащих аномально легкий углерод, унаследованный ими от углеводородов. Карбонаты пород такого типа описаны в статье [10]. Породы аномально богаты барием и стронцием, что обоснованно связывается Я. Э. Юдовичем с их привнесом углеводородными (метановыми) флюидами. Происхождение углеводородных флюидов сопряжено, по нашему мнению, с развитием ощелачивания магм в мантийных очагах. Привнос ими сильных оснований (BaO, SrO) может служить дополнительным подтверждением таких представлений.

CO_2 с аномально легким углеродом, величина $\delta^{13}\text{C}$ (‰) которого изменяется от -20.7 до -34.6 [11], обнаружен в углекисло-водно-углеводородных флюидных потоках, восходящих из диатрем (vents), распространяющихся в океанах вдоль срединноокеанических



Шкала инверсии геомагнитного поля Земли

Изложенное представление о прямом генетическом соответствии черных сланцев и нефти ванадиевого типа противоречит традиционной трактовке их взаимоотношений. Черные сланцы обычно рассматриваются как материнские по отношению к нефти: «существенно карбонатные материнские породы отдадут ванадий нефтям гораздо легче, чем существенно глинистые» [8, с. 103]. Традиционно предполагается, что «погружаясь на глубины, где температура в недрах достигает 70—100 °С, черные сланцы продуцируют огромные количества нефти и углеводородных газов» [8, с. 33]. Но в этом случае благодаря эффекту истощения черные сланцы были бы геохимически контрастны по отношению к ванадиевой нефти, а они ей соответствуют по положительным аномалиям содержания металлов. Соответствие прослеживается и по изотопно-легкому углероду, тогда как экстракция из черных сланцев углеводородов должна была бы приводить к утяжелению в них углерода, как это прослеживается в «подшунгитовых» породах в Карелии [9]. Однако главное доказательство ошибочности традиционных представлений определяется геологическими условиями залегания нефтяных залежей, которые контролируются

пород неизменно помимо метана представлены более тяжелые углеводороды [13]: C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} .

Таким образом, эндогенное образование изотопных аномалий углерода, в осадочных толщах определяется двумя факторами, сходными по природе, но противоположными по направленности создаваемых ими аномалий. Оба фактора обусловлены привнесом в системы осадконакопления водорода, порождающего или сильный эффект утяжеления углерода, входящего в состав карбонатов, или метана и других углеводородов, определяющих эффективное облегчение углерода во всех его минеральных проявлениях. В том и другом случае главную роль играет метан. В первом случае он образуется под водородным воздействием $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ и мигрирует, унося с собой в основном легкий изотоп углерода. Во втором же случае привносимые метан и другие углеводороды служат источником легкого углерода образующихся минералов. В простейшем случае потеря метаном водорода сопровождается образованием самородного углерода ($\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$) — типичного минерала черных сланцев. В более окислительной обстановке происходит образование углекислоты ($\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$),

хребтов в связи с образованием сульфидоносных черных курильщиков. В цитируемой работе они описаны на северо-востоке Тихого океана в обширной провинции Main Endeavour, на севере хребта Хуан-де-Фука. Провинция распадается на две области развития диатрем (Dead Dog и ODP Mound), во флюидных струях которых помимо CO_2 и H_2O содержится метан и множество более тяжелых углеводородов: C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_6H_6 (бензол) и C_7H_8 (толуол). В этих соединениях углерод метана отличается крайне низкой величиной $\delta^{13}\text{C}$ (‰), варьирующей от -50.8 до -54.3 , принципиально отличаясь от углерода CO_2 , характеризующегося цифрами от -20.7 до -27.8 в диатремах площади Dead Dog и от -24.8 до -34.6 на площади ODP Mound. В это же время углерод CO_2 хорошо коррелируется по этой величине с углеродом более тяжелых углеводородов, характеризующихся следующими цифрами: от -20.2 до -23.6 (Dead Dog) и от -20.0 до -25.3 (ODP Mound). Из приведенных цифр следует, что CO_2 возникал в результате окисления в основном не метана, а более тяжелых углеводородов, которым он соответствует по изотопному составу углерода. Вероятна следующая реакция его образования из

толуола под воздействием воды (на примере диатремы Inspired Mounds, Dead Dog): C_7H_8 ($\delta^{13}C = -20.2$) + $14H_2O = 7CO_2$ ($\delta^{13}C = -20.7$) + $18H_2$.

Литература

1. Арешев Е. Г. Нефтегазоносные бассейны тихоокеанского подвижного пояса. М.: АВАНТИ, 2004. 287 с. 2. Конторович А. Э., Вышемирский В. С. Неравномерность нефтеобразования в истории Земли, как результат циклического развития земной коры // ДАН. 1997. Т. 356, № 6. С. 794—797. 3. Маракушев А. А. Происхождение Земли и природа ее эндогенной активности. М.: Наука, 1999. 253 с. 4. Маракушев А. А., Маракушев С. А. РТ-фашии простых, углеводородных и органических веществ

системы С-Н-О // ДАН. 2006. Т. 406, № 4. С. 521—527. 5. Милановский Е. Е. Геопульсация в эволюции Земли // Планета Земля: Энциклопедический справочник. Т. «Тектоника и геодинамика». СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2004. 652 с. 6. Недра России. В2, Т. 1. Полезные ископаемые. СПб.; М., 2001. 549 с. 7. Пуцаровский Ю. М. Строение, энергетика и тектоника мантии Земли // Вестник РАН. 2005. Т. 75, № 12. С. 1115—1122. 8. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: УИФ «Наука», 1994. 304 с. 9. Юдович Я. Э. Карельский изотопный феномен: незагаданная тайна // Вестник Института геологии Коми НЦ УРО РАН. 2006. № 2. С. 9—12. 10. Юдович Я. Э. Пай-Хойский геохимический феномен: дыхание

мантии? // Вестник Института геологии Коми НЦ УРО РАН. 2006. № 4. С. 8—13. 11. Cruse A. M., Seewald J. S. Chemistry of low-molecular weight hydrocarbons in hydrothermal fluids from Middle Valley, northern Juan de Fuca Ridge // Geochim. Cosmochim. Acta, 2006. V. 70. P. 2073—2092. 12. McCollom T. M., Seewald J. S. Carbon isotope composition of organic compounds produced by abiotic synthesis under hydrothermal conditions // Earth Planet. Sci, 2006. V. 243. P. 74—84. 13. Potter J., Rankin A. H., Treloar P. J. Abiogenic Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons in alkaline igneous rocks; fluid inclusions, textural and isotopic evidence from Lovozero complex, N. W. Russia // Litos, 2004. V. 75. P. 311—330.



ГИДРАВЛИЧЕСКАЯ КРУПНОСТЬ ОБЛОМОЧНЫХ ЗЕРЕН И ЕЕ РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ АЛМАЗОНОСНОЙ РОССЫПИ ИЧЕТ-Ю И МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЧЕРНОКУРКА

К. з.-м. н. Э. С. Щербаков* К. з.-м. н. Ю. В. Глухов К. з.-м. н. С. В. Лыуров
glukhov@geo.komisc.ru lyurov@geo.komisc.ru

Для терригенных пород весьма характерно разделение минералов по величине зерен, их удельному весу и другим физическим характеристикам. Поэтому в терригенных отложениях могут одновременно накапливаться как легкие, так и тяжелые минералы. Наиболее отчетливо концентрация тяжелых минералов в осадке проявляется в зрелых песчаных толщах, в связи с чем В. Рубей [12] ввел понятие гидравлического эквивалента минералов. Согласно этим представлениям, зерна минералов с большей плотностью обладают меньшими размерами и, наоборот, меньшая плотность минералов определяет больший размер его зерен [2]. В советской и русскоязычной литературе укрепилось понятие гидравлическая крупность, т. е. скорость свободного падения частиц минерала в воде [6] или в тяжелой жидкости [4]. Гидравлическая крупность обломочного зерна определяется его плотностью, размерами, формой и характером поверхности.

Б. М. Осовецкий [4] детально исследовал процессы осаждения тяжелых минералов аллювия и показал, что важ-

нейшим из них является сортировка минералов по гидравлической крупности зерен. Этот процесс объединяет ряд явлений, среди которых, в интересах понимания данной статьи, мы выделяем следующие:

1. В аллювии многих рек тяжелые минералы метаморфического происхождения (эпидот, цоизит, гранаты, ставролит, кианит, силлиманит, а также лейкоксен) характеризуются повышенными размерами зерен и относительно низкой их плотностью. Напротив, акцессорные минералы магматических пород (циркон, рутил, монацит, ильменит) имеют небольшие размеры и высокую плотность.

2. Сортировка минералов по гидравлической крупности в речных песках не достигает того уровня, который отме-

тили И. Ф. Кошкарлов и Ю. А. Полканов [4, с. 41] в прибрежно-морских песках, где гидравлическая эквивалентность возможна между зернами разных минералов.

3. При длительном переносе (или переотложении) механически слабоустойчивых минералов, в том числе и эпидота, их минеральные частицы уменьшаются до 0.1 мм, после чего их размеры остаются постоянными, а минералы с высокой физико-механической устойчивостью (циркон, ильменит и др.) практически не испытывают истирания.

В нижнесреднедевонских кварцевых песчаниках западного склона Северного Урала, происхождение которых установлено на основании анализа структурно-текстурных и фаунистических характеристик, минералами, превышающими

Гидравлическая крупность минералов в воде, см / сек

Минерал	Гранулометрический класс, мм		
	0.1—0.16	0.16—0.2	0.2—0.25
Силлиманит	2.04	2.64	3.4
Кианит	2.22	2.60	3.1
Ставролит	2.41	2.63	3.6
Лейкоксен	2.5 ± 0.2	3.5 = 0.3	4.2 = 0.4
Ильменит	3.40	4.0	4.8
Циркон	3.40	4.4	5.50

* Коми государственный педагогический институт, Сыктывкар